ZUR KENNTNIS
DER
AMMONIUMSALZE
UND
IHRER UMLAGERUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION
VERFASST UND DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG
ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
VORGELEGT
AM 25. JUNI 1901
VON

ARTHUR HORN
AUS WÜRZBURG.

AGAD.
LUDOVICI
GIESS.

WÜRZBURG.
C. J. BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI
1901.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549807_0258

MEINEN

LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Nachstehende Arbeiten wurden auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. *A. Hantzsch* von November 1899 bis Juli 1900 und Januar und Februar 1901 im chemischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. **Arthur Hantzsch**

sage ich für die mir bei Ausführung meiner Untersuchungen gewährte Unterstützung, sowie für das mir stets in reichem Masse bezeugte Wohlwollen aufrichtigen Dank.

I.

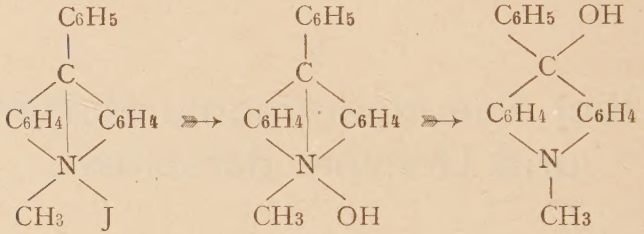
Über Pseudoammoniumbasen und Derivate derselben.

Mit der Bezeichnung „Pseudoammoniumbasen“ werden nach Prof. *Hantzsch* [1]) alle Verbindungen charakterisiert, die zwar die Zusammensetzung echter Ammoniumhydrate besitzen und auch aus echten Ammoniumsalzen entstehen, die aber neutrale, indifferente Nichtelektrolyte sind und demgemäss aus den echten Ammoniumsalzen bezw. Ammoniumhydraten nur unter Atomverschiebung entstehen. Im Gegensatz zu den echten, dissociirten, wasserlöslichen, stark alkalischen Ammoniumbasen haben jene ein nicht ionisirbares, in den meisten Fällen alkoholisches Hydroxyl; sie sind nicht in Wasser, wohl aber in indifferenten Lösungsmitteln lösliche, neutrale Nichtelektrolyte.

Wie sich durch die eingehende Untersuchung dieser Verhältnisse bei den Acridinbasen ergeben

[1]) Berichte d. deut. chem. Ges. 32, 595 [1899].

hat, werden aus den Alkylacridiniumsalzen durch Kali zuerst wirklich die echten, dem Kali ähnlichen, sehr stark dissociirten Ammoniumbasen erhalten, welche sich aber dann in wässeriger Lösung schnell in die isomeren, wasserunlöslichen Nichtelektrolyte, also in die Pseudoammoniumbasen umwandeln [1]):



Sie entstehen also durch Wanderung des Hydroxyls vom Ammoniumstickstoff an den gegenüberliegenden Kohlenstoff unter Lösung der centralen Bindung. Die abnormen Eigenschaften dieser früher als „abnorm“ oder „unecht“ bezeichneten Ammoniumbasen erklären sich also damit, dass sie überhaupt keine Ammoniumbasen mehr sind, sondern die ihnen isomeren Carbinole.

Diese Umlagerung erfolgt nach den bisherigen Versuchen bei allen Ammoniumhydraten, die am Ammoniumstickstoff eine doppelte, bezw. leicht lösbare Bindung (wie in der Acridinreihe) enthalten, indem diese Bindung durch die Wanderung des Hydroxyls vom Stickstoff zum Kohlenstoff gelöst wird.

---

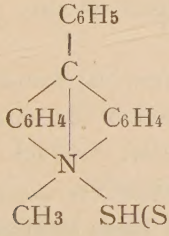
[1]) Berichte d. deut. chem. Ges. 32, 3109 [1899].

Ferner ist eine analoge Wanderung des Cyans also die Umwandlung der echten dissociierten Ammoniumcyanide (von den Eigenschaften des Cyankaliums) zu Pseudo-ammonium-cyaniden, d. h. in echte organische Cyanverbindungen bekannt[1]).

Diese Reaktionen verlaufen bisweilen so rasch, dass sie sich nicht mehr durch Leitfähigkeitsrückgang verfolgen lassen; bisweilen wird also aus dem Ammoniumsalz durch Kalihydrat, bezw. Cyankalium anscheinend sofort die Pseudobase bezw. das Pseudo-Cyanid gebildet.

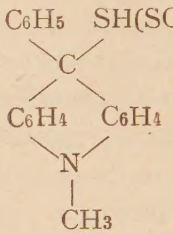
In Ergänzung dieser Versuche habe ich ähnliche Ammoniumverbindungen und zunächst die Reaktionsprodukte der Acridinsalze mit Natriumsulfhydrat, bezw. mit Natriumphenylmercaptan auf Umlagerung mit folgendem Ergebnis untersucht.

Die durch Einwirkung von Natriumsulfhydrat, bezw. Thiophenolnatrium auf Phenylmethylacridiniumchlorid entstehenden sehr veränderlichen Verbindungen sind ebenfalls nicht echte Ammoniumsulfide,



[1]) Berichte d. deut. chem. Ges. 32, 3125, [1899].

sondern Pseudo-Ammoniumsulfide.



Sie bilden sich aus dem echten Phenylmethylacridiniumchlorid selbst bei tiefer Temperatur und grosser Verdünnung so rasch, dass das echte, dissociirte Sulfhydrat nicht einmal mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit mehr nachgewiesen werden konnte.

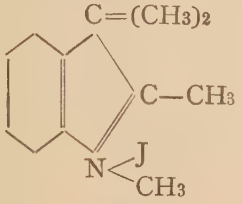
Dass bei der Reaktion: Phenylmethylacridiniumchlorid + Natriumsulfhydrat eine Umlagerung stattfindet, lässt sich, wie die im experimentellen Teil enthaltenen Beobachtungen zeigen, auch mittelst des Satzes der „abnormen Neutralisationsphänomene" nachweisen, wonach die Lösung des neutralen Chlorids trotz Zusatz des stark alkalischen Natriumsulfhydrats nicht alkalisch bleibt, sondern augenblicklich neutral wird.

Aus benzolsulfinsaurem Natrium und den neutralen Acridiniumsalzen entstehen dagegen anscheinend umgekehrt nur echte Salze, die sich nicht in Sulfone vom Carbinoltypus umwandeln.

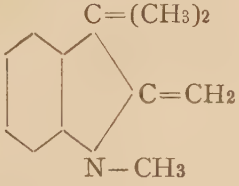
Das von *E. Fischer* durch Methylieren von α-Methyl-Indol [1]) erhaltene Jodid der von ihm als Dimethyl-

[1]) Annalen der Chemie: 242, 353.

dihydrochinolin bezeichneten Base $C_{12}H_{15}N$, das durch *Brunner*[1]) als ein Indoliumderivat erwiesen wurde,

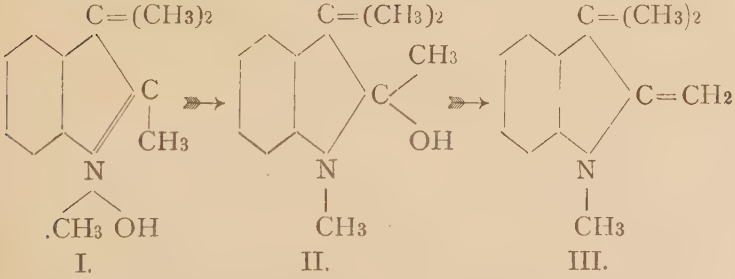


wird durch Natriumhydrat anscheinend direkt in die sehr empfindliche Base von der Formel



verwandelt.

Diese Reaktion dürfte sich wohl folgendermassen vollziehen:



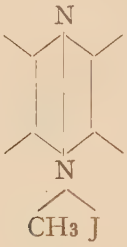
I. II. III.

Indessen waren die Versuche, diese nach Analogie anzunehmenden zwei Zwischenprodukte: die echte dissociierte Ammoniumbase (I) und die durch

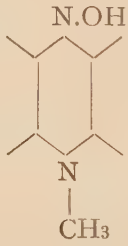
[1]) Bericht d. deutsch. chem. Ges. 31, 1943 [1898].

Atomverschiebung gebildete Pseudoammoniumbase (II) nachzuweisen, erfolglos.

Jodalkylate vom einfachen Azoniumtypus,



nämlich Methylphenazoniumjodid und Naphtophenazoniumjodid, verhalten sich gegenüber Natronhydrat in sofern ähnlich den schon früher von *Hantzsch* und *Kalb*[1]) und *Hantzsch* und *Osswald*[2]) untersuchten complicirten Azoniumderivaten, als weder die echten Ammoniumhydrate, noch die Pseudobasen von der Form



sich nachweisen lassen, die also durch Wandern des Hydroxyls (analog wie in der Acridinreihe) an

[1]) Berichte d. deut. chem. Ges. 32, 3127.
[2]) Berichte d. deut. chem. Ges. 33, 289.

das in Para-Stellung befindliche Atom hervorgegangen wären.

Methylphenazoniumhydrat spaltet sich anscheinend spontan in Methylalkohol und Phenazin (wie schon *Otto Fischer* beobachtete [1]).

Methylnaphtophenazoniumhydrat liefert als einziges Produkt das schon von *O. Fischer* isolirte Methylrosindon [2]).

[1]) Berichte d. deut. chem. Ges. 26, 182.
[2]) Berichte d. deut. chem. Ges. 30, 392.

Experimenteller Teil.

Versuche mit Phenylmethylacridiniumsalzen.

Das nach *Bernthsen*[1]) aus Diphenylamin und Benzoësäure mittelst Zinkchlorid dargestellte Phenylacridin wurde in das Jodmethyl verwandelt. Da das Phenylmethylacridiniumjodid in Wasser sehr schwer löslich ist, wurde zu allen Versuchen das sehr leicht lösliche Chlorid verwendet.

I. Verhalten gegen Natriumhydrosulfid.

Methylphenylthioacridol

Trägt man eine concentrierte Lösung des Chlorids in mit Schwefelwasserstoff gesättigte reine Natronlauge ein, so fällt auch beim Abkühlen auf 0^0 sofort eine gelblichweisse Masse, die sich durch Schütteln zu Klumpen zusammenballt. Das Produkt wurde nach kurzem Stehen abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen, abgepresst und im Exsiccator getrocknet.

[1]) Annalen der Chemie 224, 13.

Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff und schmilzt unscharf zwischen 105—109°; schon bei 100° färbt es sich dunkel.

Das Sulfid riecht auch in trockenem Zustande schwach nach Schwefelwasserstoff und spaltet beim Behandeln mit Flüssigkeiten vom Wassertypus sehr leicht Schwefelwasserstoff ab unter Bildung von Methylphenylacridol. Aber auch indifferente Lösungsmittel bewirken — wohl durch die blosse Berührung mit Luftsauerstoff — eine Zersetzung in diesem Sinne. So erhält man selbst beim Verdunsten der Benzollösung im Vakuum stets neben geringen Mengen Schmieren die schön ausgebildeten Krystalle des Acridols.

Da nach diesen Erfahrungen der neue Körper durch Umkrystallisieren nicht rein zu erhalten war, wurde er zur Analyse aus reinen Ausgangsmaterialien hergestellt und nach dem Absaugen ohne auszuwaschen auf Thon im Vakuum getrocknet.

Die Analyse führte annähernd zu der Formel eines Hydrosulfids: $C_{19}H_{13}N.CH_3SH$.

0,1929 g Substanz gaben 0,1357 g $BaSO_4$
entsprechend: 9,66 % S
berechnet für $C_{20}H_{17}NS$: 10,56 % S.

Der um etwa 1 % zu niedrige S-Gehalt muss auf die äusserst leichte Zersetzlichkeit des Sulfhydrats in Schwefelwasserstoff und die Carbinol-Pseudobase zurückgeführt werden.

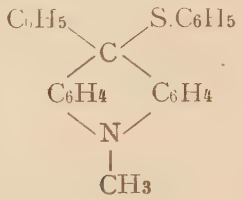
Übrigens könnte die Verbindung auch das Disulfid

$C_{19}H_{13}N.CH_3—S—S—CH_3.NC_{19}H_{13}$

darstellen oder wenigstens als secundäres Zersetzungsprodukt enthalten.

II. Verhalten gegen Phenylmercaptan.

Phenyläther des Methylphenyl-Thioacridols.



Eine berechnete Menge von Thiophenol wurde in reine Natronlauge eingetragen, die noch gebliebene schwache Trübung mit einem Tropfen Alkohol beseitigt, und diese alkalisch reagierende Lösung mit einer kalten verdünnten wässerigen Lösung von Methylphenylacridiniumchlorid vermischt. Sofort schied sich eine graugelbe Masse ab, die sich beim Schütteln zusammenballte. Abgesaugt, etwas nachgewaschen und im Exsiccator getrocknet, riecht sie schon bei gewöhnlicher Temperatur nach Phenylmercaptan und löst sich zwar leicht in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform, aber unter weitgehender Zersetzung.

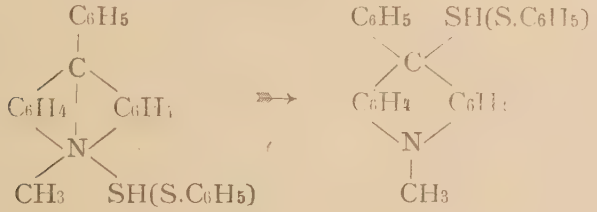
Durch verdünnte Säuren, aber auch durch Behandeln mit Wasserdampf wird Thiophenol in öligen Tröpfchen abgeschieden.

Der Versuch, den Körper aus einem der angeführten Lösungsmittel umzukrystallisieren, war erfolglos, da jedesmal die grossen glänzenden Tafeln

des Acridols entstanden. Daher musste das frisch hergestellte Produkt bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrocknet, und dann direkt analysiert werden.

0,3397 g Substanz gaben 0,1987 g $BaSO_4$
entsprechend: 8,033 % S
berechnet für $C_{26}H_{21}NS$: 8,443 % S.

Die beiden eben beschriebenen Sulfide entstehen wohl ohne Zweifel ähnlich dem analog konstituierten Acridol durch Isomerisation aus primär gebildetem echten, dissociirtem Acridiniumhydrosulfid.



Die Umlagerung vollzieht sich allerdings, selbst bei tiefer Temperatur so schnell, dass sie sich nicht einmal vorübergehend nachweisen lässt.

Dass diese Atomverschiebung aber stattfindet, kann dadurch nachgewiesen werden, dass bei der Einwirkung von Natriumsulfhydrat auf das Ammoniumchlorid ein „abnormes Neutralisations-Phänomen" auftritt:

Denn das neutral reagierende Chlorid geht durch das alkalisch reagierende Natriumsulfhydrat über in ein neutrales System, bestehend aus Chlornatrium und neutralem, wasserunlöslichem Hydrosulfid.

III. Verhalten gegen Sulfinsäuren.

Methyl-phenylacridiniumchlorid in wässeriger Lösung wird durch benzolsulfinsaures oder toluolsulfinsaures Natrium ebensowenig gefällt als durch Alkalisulfite, — woraus hervorgeht, dass die gebildeten, echten, sulfinsauren Salze nicht analog der Umwandlung von Diazoniumchlorid in Diazosulfone, bezw. Sulfone vom Acridoltypus übergehen, sondern unverändert bleiben.

Auch aus Acridol und Sulfinsäuren entstehen nur die sulfinsauren Salze, wie aus folgendem Versuch hervorgeht:

Werden molekulare Mengen von Acridol und Toluolsulfinsäure in absolut ätherischer Lösung zusammengegeben, so scheidet sich sofort ein gelbes Oel ab, das nach einiger Zeit zu einer gelben Masse erstarrt. Dieselbe wurde abfiltrirt, mit wenig Aether nachgewaschen, abgepresst und im Exsiccator getrocknet. Sie färbt sich über 120^0 dunkel und schmilzt bei 208^0.

Das Produkt ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Benzol, Aether und Chloroform nicht löslich und wird aus einer absolut alkoholischen Lösung durch absoluten Aether in goldgelben Flitterchen gefällt. Ihre wässerige Lösung reagiert neutral und bildet mit Salzsäure leicht das salzsaure Salz des Methyl-phenylacridins zurück.

Alle diese Eigenschaften, namentlich die Löslichkeitsverhältnisse zeigen, dass ein echtes sulfinsaures Salz und kein Sulfon vorlag. In gleicher

Weise wurde auch mit Benzolsulfinsäure ein neutrales wasserlösliches Salz von analogen Eigenschaften erhalten.

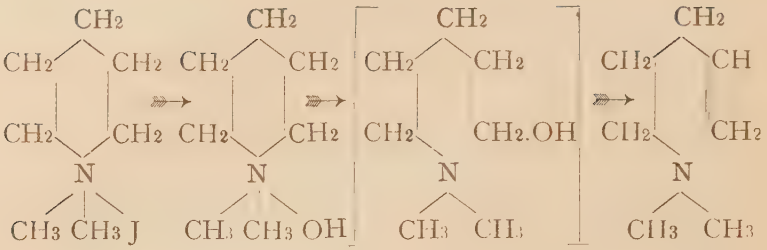
Methylchinoliniumsalze

ergaben mit Natriumsulfhydrat und Thiophenolnatrium trotz aller Vorsichtsmassregeln und Anwendung von ganz reinen Materialien stets rote schmierige Produkte, die sich in Alkohol lösten, beim Verdunsten des letzteren jedoch stets als rote, unerquickliche Oele zurückblieben.

Dimethylpiperidiniumjodid [1],

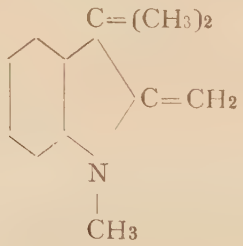
das bekanntlich Alkalien gegenüber eine grosse Beständigkeit zeigt und sich erst beim Destilliren mit festem Alkali in das sogen. Dimethylpiperidin zersetzt wird durch Natriumsulfhydrat oder Thiophenolnatrium ebensowenig umgelagert oder zerstört. Das Jodid liefert in wässeriger Lösung mit Silberoxyd fast momentan die wässerige Lösung des alkaliähnlichen quaternären Ammoniumhydrats, die sich selbst beim Kochen noch nicht zersetzt, sondern erst nach dem Abdestilliren des Wassers zerlegt wird. Auch hier lässt sich annehmen, dass mit der Aufspaltung des Ringes [2] gleichzeitig eine Wanderung des Hydroxyls vom Stickstoff zum benachbarten Kohlenstoff, mithin eine Umlagerung von echtem Ammoniumhydroxyd zum Carbinol stattfindet, der eine sofortige Abspaltung von Wasser folgt:

[1]) Annalen der Chemie 247, 56.
[2]) Annalen der Chemie 279, 345; 298, 131.



Versuche mit dem Jodid der Fischer'schen Base.

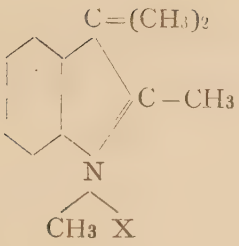
Sowohl durch Methylieren des Methylketols[1]) als auch durch Condensation von Methylphenylhydrazin mit Methylisopropylketon erhält man bekanntlich ein und dasselbe Jodid der sogen. *Fischer*'schen Base, deren Constitution von *Brunner*[2]) durch die letzterwähnte Synthese unzweifelhaft bestimmt ist. Sie erscheint als ein hydrirtes Indolderivat und eine sehr schwache und recht unbeständige Base:



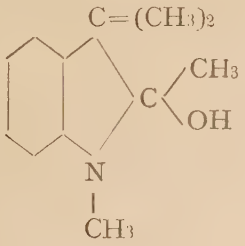
Ihre Salze sind aber an sich sehr beständig und von neutraler Reaktion; sie sind echte quaternäre Ammoniumsalze:

---

[1]) Annalen der Chemie 242, 353.
[2]) Berichte der deut. chem. Ges. 31, 1943.



Es war deshalb möglich, dass aus diesen Salzen auch zuerst das analog constituierte echte Ammoniumhydrat wenigstens in dissociirtem Zustande, — oder wenigstens das ihm isomere Carbinol — nachgewiesen werden könnte:



Jedoch ergab sich bei der Einwirkung von Natriumhydrat auf die Salze unter allen Bedingungen (selbst bei 0^0) stets anscheinend sofort die ursprüngliche Base, die zuerst als rotes, leicht verharzendes Oel erhalten wurde und durch Destillation im Kohlensäure-Strom bei $130-133^0$ unter 14 mm Druck als farbloses Oel übergeht.

Erwähnenswert ist nur die zwar schwache, aber doch deutlich alkalische Reaktion der Base, welche wohl nur durch die Bildung einer freilich minimalen

Menge der Jonen der echten Ammoniumbase in wässeriger Lösung hervorgebracht — also durch spurenweise Isomerisation erklärt werden kann.

Versuche mit Cyankalium, Natriumsulfit oder Natriumsulfhydrat, um aus dem Jodid durch doppelte Umsetzung zu einem Cyanid, Sulfit oder Sulfhydrat zu gelangen, blieben erfolglos. In jedem Falle wurde die Base selbst abgeschieden. Auch durch Einleiten von Cyanwasserstoff, Schwefeldioxyd oder Schwefelwasserstoff in die frisch destillirte Base entstanden statt der erwarteten Salze nur harzige Abscheidungen.

Methylphenazoniumjodid

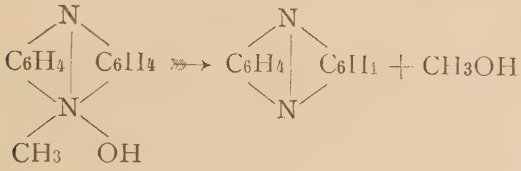
wird schon bei gelindem Erwärmen der alkoholischen Lösung, schneller beim Kochen zersetzt; die Lösungen der dunkelgrünen Krystalle des Jodids färben sich allmälig hellgelb und scheiden beim Erkalten lange Nadeln von rückgebildetem Phenazin aus.

Versetzt man die alkoholischen Lösungen des Jodids — in Wasser ist es fast unlöslich — mit wenig Natronhydrat, so erhält man sofort eine blutrote Färbung, aus der sich nach kurzer Zeit Phenazin abscheidet. Aehnliche Beobachtungen wurden schon von *Fischer* und *Frank*[1]) bei Anwendung von Barythydrat und frisch gefälltem Silberoxyd gemacht.

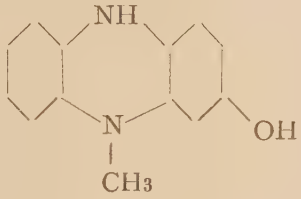
Wenn demnach schon Phenazoniummethyljodid sehr leicht in seine Componenten gespalten wird, so darf es nicht wunder nehmen, dass die echte

[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 26, 182.

Ammoniumbase, das Methyl-phenazoniumhydrat, überhaupt nicht existiert. Hervorzuheben ist nur, dass es spontan in Methylalkohol und Phenazin zerfällt



und nicht etwa durch Wanderung des Hydroxyls an einen Benzolrest ein isomeres Phenol, also eine Pseudoammoniumbase

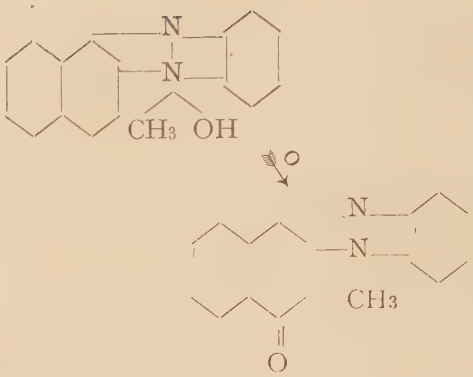


oder ein chinoïdes Oxydationsprodukt derselben erzeugt, wie dies der Fall ist bei der Zersetzung von

Methylnaphtophenazoniumjodid.

Denn aus diesem wird durch Natronhydrat nicht in analoger Weise Naphtophenazin zurückgebildet, sondern wie schon *Fischer* und *Hepp*[1]) fanden ms. Methylrosindon, ein Vorgang, der sich nur dadurch erklären lässt, dass das echte Ammoniumhydrat gleichzeitig isomerisiert und oxydiert wird.

[1]) Berichte d. deut. chem. Ges. 30, 392.



Der Unterschied im Verhalten beider Azoniumjodide hängt wohl mit der leichten Angreifbarkeit des Naphtalinringes gegenüber der grossen Beständigkeit des Benzolringes zusammen.

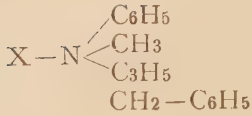
II.

Ueber die isomeren Phenyl-methyl-allyl-benzyl-ammoniumjodide.

Durch systematische Untersuchung der Additionsprodukte von Halogenalkylen an tertiäre und sekundäre Basen hat *Wedekind* die Isomerieverhältnisse bei Derivaten des fünfwertigen Stickstoffs zu klären versucht. Während bereits eine Anzahl zerstreuter Beobachtungen über Verschiedenheit bei Ammoniumsalzen der Fettreihe von *Menschutkin*[1]), *Le Bel*[2]), *Schryver* und *Collie*[3]) vorlagen, glaubt *Wedekind* bei aromatischen und ringförmigen Ammoniumsalzen von der Form $R_1R_2R_3R_4Nx$, also bei Derivaten mit vollständig assymetrischem Stickstoff die Existenz von 2 Stereoisomeren gefunden zu haben.

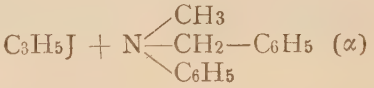
Diejenigen Salze mit 4 verschiedenen Radikalen, die in zwei Isomeren aufgefunden wurden, sind die des Phenyl-methyl-allyl-benzyl-ammoniums:

[1]) Zeitschrift für phys. Chemie 17, 227.
Berichte der d. chem. Ges. 28, 1398.
[2]) Compt. rend. 112, 724.
[3]) Chem. News 63, 174.

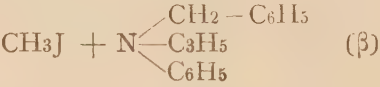


Das Jodid wurde auf drei verschiedene Arten dargestellt [1]:

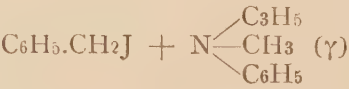
1. Durch Addition von Allyljodid an Methylbenzylanilin



2. Durch Addition von Methyljodid an Benzylallylanilin:



3. Durch Addition von Benzyljodid an Allylmethylanilin



Während nun die Kombinationen 1 und 3 chemisch und krystallographisch identische Körper (als α und γ bezeichnet) in verhältnissmässig guter Ausbeute lieferten, ergab die zweite Methode nur eine äusserst geringe Menge eines Jodids (β) von chemisch gleicher Zusammensetzung, das jedoch

[1]) Monographie von Wedekind: zur Stereochemie des fünfwert. Stickstoffs, Leipzig 1899. Seite 32.

physikalisch durch Schmelzpunkt und Krystallsystem vom α- und γ-Jodid verschieden war.

Aus diesen zwei Jodiden wurden von *Wedekind* noch die Phenyl-methyl-allyl-benzyl-ammoniumbromide und Chloride[1]) dargestellt, bei denen die Isomerie erhalten blieb, so dass sich das Ergebnis seiner Untersuchungen in folgenden Sätzen ausdrücken lässt:

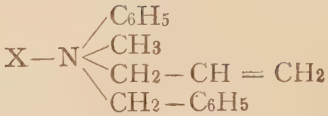
„Es existieren je zwei Paare von Chloriden, Bromiden und Jodiden des Phenyl-benzyl-allyl-methyl-ammoniums. Die der α-Reihe angehörigen Salze sind untereinander völlig isomorph. In der β-Reihe sind Chlorid und Bromid isomorph, während für das Jodid diese Modifikation noch fehlt".

„Eine Umlagerung der α-Salze in die β-Salze hat nicht bewirkt werden können".

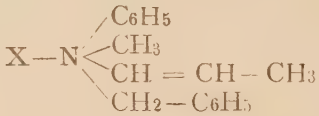
Obgleich nun *Wedekind* diese Isomerie als eine sterische auffasst und auf derselben die Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs aufbaut, muss doch bei aller Anerkennung dieser sorgfältigen und mühsamen Experimentaluntersuchung zugegeben werden, dass die in derselben enthaltenen Thatsachen noch keineswegs beweisend für Stereoisomere sind, sondern auch noch mit anderen Annahmen in Einklang gebracht werden könnten, nämlich mit der Annahme von Structurisomerie, und sogar mit der Annahme von Strukturverschiedenheit.

[1]) Monographie Seite: 46, 50.

In den Salzen



ist das ungesättigte Radikal „Allyl“ enthalten. *Wedekind*'s Schlussfolgerung ist daher nur dann unangreifbar, wenn nachweislich bei der Entstehung obiger Körper keine Verschiebung der doppelten Bindung in dem Allylradikal stattgefunden hat, also die isomeren Salze nicht der Formel



entsprechen.

Dieses Bedenken ist später [1]) von dem Entdecker berücksichtigt worden, indem er sagt [2]):

„Dass bei der α · (γ) · Combination keine Wanderung der Doppelbindung eingetreten, geht daraus hervor, dass die auf beiden Wegen gewonnenen Jodide, Bromide, Chloride identisch sind, und die Addition des Allylhalogens an Benzyl-methyl-anilin (α) in der Kälte erfolgt, während eine Isomerisation nur bei der Darstellung des höheren Temperaturen ausgesetzten Allyl-methylanilins (γ) denkbar ist.“

[1]) In der Monogr. 1899 ist diese Bemerkung nicht enthalten.
[2]) Berichte d. deutsch chem. Ges. 32, 3565 [1900].

ferner: [1])

„es wurden die Halogensalze beider Basen einem eingehenden krystallographischen und chemischen Vergleich unterzogen, der ergeben hat, dass Jodid, Bromid und Chlorid in der α-Reihe völlig isomorph sind."

Trotzdem ist durch diese Bemerkungen die Möglichkeit eines etwaigen Bindungswechsels doch nicht völlig ausgeschlossen.

Denn die zur Darstellung der Salze (α und β) nötigen Basen (Methylbenzyl- und Benzyl-allyl-anilin) werden durch Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt und sieden bei 188 bezw. 178°. Andrerseits siedet das für die Darstellung des γ-Körpers benötigte Allyl-methylanilin bei gewöhnlichem Druck bei 213°, also relativ niedriger als erstere beiden, sodass eine vielleicht nur partielle Umlagerung des Allylradikals unter diesen Bedingungen doch nicht ausgeschlossen wäre.

Ferner wäre es auch zumal in Anbetracht der minimalen Ausbeute an krystallisirtem β-Jodid denkbar, dass die eine Salzreihe dem Methyl-phenyl-benzyl-propyl-ammonium statt dem Methyl-phenyl-benzyl-allyl-ammonium zugehören könnte. Die Differenz des Molekulargewichts um 2 Wasserstoffatome ist so geringfügig, dass sie innerhalb der analytisch zulässigen Fehlergrenzen liegt; denn denn es ergiebt sich in Procenten für:

---

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 32, 3561.

$C_{17}H_{20}NJ$	$C_{17}H_{22}NJ$
55,89	55,58 % C
5,48	5,99 % H
3,84	3,82 % N
34,79	34,61 % J

Da nun endlich die beiden Salzreihen im Gegensatz zu den meisten Stereoisomeren bisher auf keine Weise in einander umgewandelt werden können, so habe ich die oben erwähnten Möglichkeiten experimentell geprüft.

Jedoch fiel diese Prüfung negativ aus. Beide Salzreihen erwiesen sich durch ihre Reaktionsfähigkeit gegen Brom- und Kaliumpermanganat als ungesättigte Körper, — also als Allylverbindungen. Beide gaben ferner bei der Oxydation Ameisensäure, beide enthalten also das echte Allyl

$$X.CH_2-CH=CH_2$$

während bei Vorhandensein von Iso-Allyl

$$X.CH=CH-CH_3$$

Essigsäure hätte entstehen sollen.

Somit ist durch meine Versuche die Structuridendität beider Salzreihen nur gestützt worden, aus der nach *Wedekind* zu folgern ist, dass diese Reihen stereoisomer sind.

Experimenteller Teil.

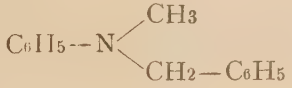
Die Darstellung der isomeren Ammoniumsalze ist zwar bereits von *Wedekind* beschrieben. Da ich jedoch bei Wiederholung dieser Versuche einige Abänderung für zweckmässig hielt, führe ich meine Beobachtungen dennoch kurz an.

Die

Darstellung der α-Salze:

Methylanilin ⟶ Methyl-benzylanilin ⟶ Methyl-benzyl-anilin-allyljodid = sogen. α-Jodid bot keine Schwierigkeit.

Methyl-benzyl-anilin [1]).



Gleiche Moleküle Methylanilin und Benzylchlorid werden mehrere Stunden auf dem Wasser-

[1]) Vgl. Nölting, Jahresber. f. Chemie 1883, 702.

bade erwärmt, das gebildete salzsaure Salz mit Natron zerlegt, das erhaltene Oel im Scheidetrichter getrennt und mit Kalihydrat getrocknet. Bei der fraktionierten Destillation im Vakuum bedient man sich vorteilhaft eines Claisen-Kölbchens und einer Brühl'schen Vorlage.

Bei 40 mm Druck erhielt ich folgende Fraktionen:

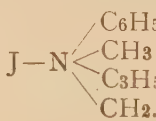
I.	Vorlauf bis	170^0	23,1 g
II.	171^0 bis	190^0	12,3 g
III.	191^0 bis	198^0	49,4 g
IV.	199^0 bis	205^0	19,1 g.

Fraktion IV enthielt ein gelbes zähflüssiges Oel, das beim Erkalten teilweise erstarrte und sich nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol als Dibenzylanilin vom Schm.-Punkt $70-72^0$ erwies.

Fraktion III wurde bei 60^0 mm Druck nochmals rektifiziert und ergab eine Hauptmenge vom Siede-Punkt 198^0-203^0, die bei nochmaliger Destillation als ein fast wasserhelles Oel vom Siedepunkt 188^0-190^0 bei 46 mm Druck erhalten wurde.

Die Ausbeute betrug fast 50 g, gleich 46,7 % berechnet auf das angewandte Monomethylanilin; theoretisch sollte man 199 % erhalten.

Methyl-benzyl-anilin-allyljodid = α-Phenyl-methyl-allyl-benzyl-ammoniumjodid [1]).



[1]) Wedekind, Monographie Seite 34 und Berichte d. deutsch. chem. Ges. 32, 519.

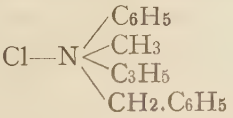
Berechnete Mengen von Methyl-benzyl-anilin und Jodallyl werden auf der Maschine durchgeschüttelt. Beim Stehen über Nacht hatte sich eine dunkle Krystallmasse gebildet, die auf Thon abgepresst und dann mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

Erst nach 7 maligem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt bei 139—140° constant.

Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 170 %, berechnet auf Methyl-benzyl-anilin, war also fast quantitativ.

Die Eigenschaften des Salzes stimmten mit den von *Wedekind* angegebenen vollständig überein und kann daher auf eine Analyse, sowie auf ausführliche Beschreibung verzichtet werden.

α-Phenyl-methyl-allyl-benzyl-ammoniumchlorid



10 g α-Jodid wurden mit geringem Ueberschuss von feuchtem Chlorsilber zusammengeschüttelt, von dem ausgeschiedenen Jodsilber abfiltrirt, die wässerige Lösung im Vakuum fast bis zur Trockene verdampft, hierauf mit absolutem Alkohol aufgenommen und diese Lösung bei 0° mit absolutem Aether langsam gefällt.

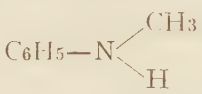
Aus Alkohol-Aether krystallisierte das Chlorid in hübschen Nadeln vom Schmelzpunkt 150°. Die wässerige Lösung gab mit Platinchlorid ein gelbes amorphes Platindoppelsalz.

Die

Darstellung der β-Salze:

Allylanilin → Allylbenzylanilin → Allylbenzylanilin-methyljodid = sogen. β-Jodid ist dagegen entsprechend *Wedekind*'s Beobachtung weit schwieriger und gibt keineswegs befriedigende Ausbeuten.

Allylanilin



wurde von *Schiff*[1]) zuerst dargestellt. Beim Mischen berechneter Mengen von Jodallyl mit Anilin in der Kälte wurde unter bedeutender Erwärmung eine feste, braunrote Masse gebildet, aus der mit Kali ein dunkelgefärbtes Gemisch von Basen abgeschieden und nach dem Trocknen mit Kali im Vakuum fraktioniert wurde.

Bei einem Druck von 14 mm erhielt ich:

I.	Vorlauf	bis	72°	11,4 g
II.	73°	bis	83°	42,3 g
III.	84°	bis	105°	28,0 g
IV.	106°	bis	120°	8,1 g.

Die von 73—105° übergehende Menge, die das Allylanilin enthielt, wurde erst nach zweimal wiederholter Rektifikation bei einem Druck von 14 mm als ein fast wasserhelles Oel vom Siedepunkt 78—80° erhalten.

---

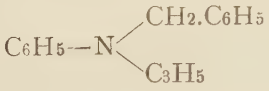
[1]) Annalen d. Chemie, Suppl. Band 3, 364.

Die Ausbeute betrug im günstigsten Falle 70 %, auf das angewandte Anilin berechnet, während sich theoretisch 143 % ergeben sollte.

Da auf diesem auch von *Wedekind* beibehaltenem Schiff'schen Verfahren eine bei dem relativ hohen Werte des Jodallyls nur wenig befriedigende Ausbeute erhalten werden konnte, wurde in Analogie mit dem von *Hepp* zur Darstellung reiner Monoalkylaniline angegebenen Verfahren [1]) eine Darstellung aus Natriumacetanilid und Jodallyl versucht.

87 g trockenes Acetanilid, 15 g Natrium und 400 g über Natrium destilliertes Toluol wurden mehrere Stunden im Oelbad bei 130° erhitzt, nach dem Erkalten allmählig 100 g Jodallyl zugegeben und nach eingetretener Reaktion das Toluol abdestilliert. Das gebildete Allylacetanilid wurde mit alkoholischem Kali verseift, der Alkohol abdestilliert, mit Salzsäure neutralisiert und der Rest von Toluol mit Wasserdämpfen übergetrieben. Hierauf wurde alkalisch gemacht, das Allylanilin mit Wasserdampf überdestilliert, das Destillat ausgeäthert und im Vakuum fraktionniert. Man erhielt so das Allylanilin zwar sofort in vorzüglicher Reinheit, jedoch in noch geringerer Ausbeute wie oben.

Benzyl-allylanilin.



[1]) Berichte d. deut. chem. Ges. 10, 328.

Bei der Darstellung dieser Base ist es sehr geboten, ganz reine Ausgangsmaterialien anzuwenden. Gleiche Moleküle Allylanilin und Benzylchlorid wurden auf dem Wasserbade mehrere Stunden erwärmt. Bei Anwendung eines Allylanilins vom Siedepunkt 78° bei 14 mm Druck erstarrte die Reaktionsmasse alsbald zu einem öldurchtränkten Krystallbrei, aus dem durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol das Chlorhydrat der Base vom Schmelzpunkt 215—218° in genügender Menge erhalten werden konnte; während bei Verwendung eines Allylanilins von höherem Siedepunkt das Reaktionsprodukt auch bei langem Digerieren nicht erstarrte, bezw. nicht als festes Chlorhydrat zu erhalten war.

Aus dem festen salzsauren Salze wurde in üblicher Weise die Base abgeschieden. Die fraktionierte Destillation bei 14 mm Druck ergab:

I.	Vorlauf bis 175°		10,1 g
II.	176°	bis 185°	22,4 g
III.	186°	bis 203°	14,2 g.

Fraktion III bestand wesentlich aus Dibenzylanilin vom Schmelzpunkt 70°; Fraktion II wurde noch einer zweiten und dritten Destillation unterworfen und ergab alsdann ein farb- und geruchloses Oel vom Siedepunkt 178° bei einem Druck von 14 mm[1]).

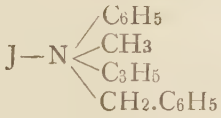
[1]) Hier scheint in der Wedekind'schen Arbeit ein Irrtum vorzuliegen, da dieses Oel den Siedepunkt 180—210° bei 5 mm Druck haben soll. Da mein Präparat aus möglichst reinen Ausgangsmaterialien hergestellt war und bei verschiedenen Darstellungen stets denselben Siedepunkt ergab, so ist meine Beobachtung unzweifelhaft richtig.

Die Ausbeute an reinem Benzylallylanilin ist sehr wenig befriedigend; sie betrug nur 9% vom angewandten Allylanilin, während sich theoretisch über 150% ergeben sollten.

Zur Charakteristik der Base wurde durch alkoholische Salzsäure ihr Chlorhydrat dargestellt; es krystallisierte aus Alkohol-Aether in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 212—217°.

Mit Platinchlorid gibt die Lösung des salzsauren Salzes einen hellgelben krystallinischen Niederschlag.

Allyl-benzylanilin-methyljodid = β-Phenyl-methyl-allyl-benzyl-ammoniumjodid.



Die Darstellung dieses Körpers ist eine äusserst subtile und hängt vor allem sehr von der Reinheit des verwendeten Allylbenzylanilins ab. Die Base wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl in gut verschlossenem Gefäss einige Tage bei Winterkälte stehen gelassen. Alsdann hatten sich in dem gelblichen Oele eine geringe Anzahl grosser, schöner Prismen ausgeschieden, die abgesaugt und mit etwas Alkohol und Aether von dem noch anhängenden Oele befreit wurden. Die so erhaltene Menge war jedoch äusserst gering.

Um aus dem Filtrat noch etwas mehr festes Jodid abzuscheiden, erwies sich folgendes (von *Wedekind*'s Vorschrift abweichendes) Verfahren zweckmässig:

Das Filtrat wurde in ziemlich viel Alkohol gelöst, in schon vorher am Boden angefeilte Reagensgläser gegeben, stark abgekühlt und langsam unter dauerndem Reiben mit dem Glasstabe mit Aether gefällt. Hierbei entstand sehr leicht eine Trübung durch ausgeschiedenes Oel, welche mit einem Tropfen Alkohol wieder beseitigt wurde. Die Reagensgläser wurden verschlossen über Nacht in einer Kältemischung stehen lassen. Es hatte sich alsdann in jedem eine kleine Menge weisser Krystalle am Boden angesammelt. Der überstehende Alkohol-Aether wurde mittelst Kapillarheber vorsichtig abgehoben, das Gläschen dann am Feilstrich mit Sprengkohle abgesprengt und aus der so erhaltenen Kuppe die Kryställchen direkt auf Thon gebracht. Die Arbeiten sind rasch auszuführen, wenn die Krystalle nicht zu Oeltröpfchen zerfliessen sollen. Auf diese Weise gelang es, eine zweite geringe Menge an Jodid zu erhalten.

Der abgehobene Alkohol-Aether wurde im Vakuum verdunsten lassen. Es hinterblieb ein gelbes Oel, das mit wenig Aether aufgenommen und in einem kleinen Scheidetrichter mehrmals mit geringen Mengen Wasser durchgeschüttelt wurde. Die wässerige Lösung wurde im Vakuum in flachen Schalen der freiwilligen Verdunstung überlassen. Hierbei hatte sich neben viel Schmieren eine geringe Menge von gelblich gefärbten Krystallen desselben festen Jodids ausgeschieden, die auf eine mit Alkohol-Aether durchfeuchtete Thonplatte gebracht wurde und das Salz in Form kleiner, weisslicher Tafeln hinterliess.

Die Ausbeute betrug im günstigsten Fall 3 %, auf das verwandte Allylbenzylanilin berechnet. Schon wegen der geringen Ausbeute, noch mehr aber deshalb, weil die Möglichkeit des Rückganges in den öligen Zustand befürchtet werden musste, wurde das Präparat nicht durch Umkrystallisieren gereinigt. Es wurde daher nur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann analysiert.

I. 0,1085 g Substanz gaben 0,0374 g AgJ
II. 0,0911 g „ „ 0,0315 g „

Berechnet für $C_{17}H_{20}NJ$: 34,80 % J
Gefunden I. : 34,45 % „
II. : 34,52 % „

Das Jodid ist ensprechend *Wedekinds* Angaben in Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether und organischen Lösungsmitteln. Der Schmelzpunkt meines nicht umkrystallisierten Salzes lag bei 150^0-152^0, also um 6 Grad niedriger, wie der von *Wedekind* angegebene, der jedenfalls der richtige ist. Wird die wässerige Lösung des Jodids durch Digerieren mit Chlorsilber in das Chlorid verwandelt, so gibt Platinchlorid ein gelbes Platindoppelsalz, das sich in viel kochendem Wasser löst und beim Erkalten in Nadeln ausscheidet.

Verhalten gegen Brom.

Die wässerigen Lösungen beider Jodide entfärbten Brom augenblicklich. Da eine Lösung eines ähnlich constituierten, aber gesättigten Salzes, nämlich des Dimethylbenzylanilins, Brom nicht entfärbte, sondern einen gelben Niederschlag (wohl eines Per-

bromids) erzeugte, so ergibt sich hieraus, dass beide Salze die ungesättigte Allylgruppe enthalten.

Die mit Brom bis zur beginnenden Gelbfärbung versetzten Lösungen, sowohl des α-, wie des β-Jodids, schieden nach kurzer Zeit gelblichweise Oeltröpfchen aus. Durch Lösen derselben in absolutem Alkohol, Abkühlen und Fällen mit Aether konnten jedoch keine Krystalle erhalten werden, ebensowenig durch Behandeln mit anderen Lösungsmitteln; daher wurden diese Produkte nicht näher untersucht.

Die Reduktion mit amalgamiertem Aluminium wurde in der Absicht unternommen, dass, falls das in minimaler Menge, fast nur als Nebenprodukt entstandene β-Jodid etwa doch nicht ein Allyl-, sondern ein Propylderiat wäre, sich dies dadurch hätte darthun lassen, dass es aus dem α-Jodid durch Reduktion hätte entstehen müssen. Dies war jedoch nicht der Fall.

1 g α-Jodid wurde in absolutem Alkohol gelöst und nach dem Verfahren von *H. Wislicenus*[1]) mit Aluminiumamalgam unter allmäligem Zusatz von Wasser behandelt, bis die Reduktionswirkung erlahmte. In der Erwartung, dass nun das α-Jodid in das β-Jodid übergegangen sei, wurde von der ausgeschiedenen Thonerde abfiltriert, letztere sowohl wie das Filtrat ausgeäthert, der Aether mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum abgedunstet.

Der Rückstand war nur eine geringe Menge eines gelben Oeles, das durch Kratzen und Behandeln

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 28, 1323.

mit Säuren nicht erstarrte. An der Luft färbte sich das Oel bald braun und verharzte. Weitere Versuche wurden daher aufgegeben.

Verhalten gegen Oxydationsmittel.

a) Kaliumpermanganat.

Die Entfärbung einer Lösung von übermangansaurem Kalium, als scharfes Reagens auf Körper mit Doppelbindung, durfte natürlich sowohl bei dem α- als auch bei dem β-Jodid nicht versagen, wenn beide Allylverbindungen waren. Sie trat in der That leicht und schon in der Kälte unter Abscheidung von Braunstein ein, während eine Lösung des gesättigten Dimethylbenzylaniliniumchlorids[1]) selbst beim Kochen Kaliumpermanganat nicht entfärbte. Es lag daher nahe zu untersuchen, ob man nicht aus der verbrauchten Menge einer Chamaeleonlösung von bestimmtem Gehalt rückwärts auf die Stelle der Doppelbindung schliessen und damit die noch nicht exact bewiesene Existenz des echten Allyls

$$CH_2—CH = CH_2$$

in beiden Salzen nachweisen könnte.

Unter dieser Voraussetzung sollte bei Oxydation der Allylverbindung die an der Stelle der Doppelbindung abgesprengte Gruppe CH_2 zu Kohlensäure oxydiert werden, während bei Vorhandensein des Isoallyls

$$CH = CH—CH_3$$

---

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 10, 2079.

Essigsäure entstehen müsste. Da nun die Verwandlung von

$$= CH_2 \text{ in } CO_2$$

drei Sauerstoffatome, die von

$$= CH—CH_3 \text{ in } COOH—CH_3$$

aber nur 2 Sauerstoffatome erforderte, hätte man so eine Möglichkeit zur Bestimmung der Lage der Äthylenbindung.

Versuche, die in dieser Hinsicht mit Zimmtsäure, Crotonsäure und schliesslich auch mit dem α-Jodid angestellt wurden, das zu diesem Zwecke mit Silbersulfat in das Sulfat verwandelt worden war, zeigten jedoch übereinstimmend den gleichen Mangel: die Endreaktion trat nicht mit genügender Schärfe hervor.

Versetzt man derartige Lösungen in der Kälte succesive mit Kaliumpermanganat, so verläuft die Reaction äusserst langsam, so dass ein einziger solcher Titrationsversuch mehrere Stunden in Anspruch nahm. In der Siedehitze geht die Reaction zwar anfangs schnell vor sich, dagegen wirkt ein anderer Umstand störend; der Zusatz von relativ viel Schwefelsäure, der die Abscheidung von Mangansuperoxyd zu verhüten hat, veranlasst leicht ein Zersetzen des organischen Körpers. Endlich scheinen sich die letzten Anteile besonders hartnäckig der Oxydation zu entziehen, da die Lösung sich schliesslich orangerot färbte und einen auch nur annähernd scharfen Farbenumschlag niemals erkennen liess.

So gelang es trotz wiederholter und in verschiedenster Weise variirter Versuche unter thunlichster Ein-

haltung der erforderlichen Bedingungen leider nicht, die Oxydation mit Kaliumpermanganat zur Grundlage einer genügend scharfen quantitativen Methode zur Bestimmung des verbrauchten Sauerstoffs auszubilden.

b) Verdünnte Salpetersäure

als Oxydationsmittel auf die beiden Salze wirkend, ergab schliesslich das gewünschte Resultat, da aus beiden Ameisensäure abgespalten wurde. Hierzu bedurfte es jedoch einiger orientierender Vorversuche. Zunächst wurde eine geringe Menge einer verdünnten Lösung von Ameisensäure mit verdünnter etwa 33 %iger Salpetersäure destilliert, im Destillat mit ammoniakalischer Silberlösung wieder Ameisensäure nachgewiesen und damit der Beweis geliefert, dass Ameisensäure durch verdünnte Salpetersäure beim Kochen nicht merklich oxydiert wird.

Ferner wurde Dimethyl-benzyl-aniliniumchlorid, also ein gesättigtes Ammoniumsalz ohne Doppelbindung, mit demselben Oxydationsmittel destilliert. Ausser geringen Mengen von Benzaldehyd und dem Geruche von Cyanwasserstoff konnte im Destillat kein weiteres Produkt, namentlich aber sicher keine Ameisensäure aufgefunden werden, da ammoniakalische Silberlösung selbst beim Kochen und langem Stehen nicht reduziert wurde.

Nunmehr wurde 0,3 g reines α-Chlorid in Wasser gelöst, mit Silbernitrat versetzt bis keine Fällung mehr entstand und mit 50 ccm etwa 33 %iger Salpetersäure destilliert. Das schwach gelblich gefärbte Destillat wurde mit Kali neutralisiert und zur

Trockene verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und in der mit Wasser verdünnten Lösung die Reaction auf Ameisensäure ausgeführt. Es trat deutliche Abscheidung von metallichem Silber ein, das als solches noch durch Lösen in verdünnter Salpetersäure und Fällen mit Salzsäure charakterisiert wurde.

Auch das β-Jodid, sowie endlich noch die Chloroplatinate des α-Chlorids, des β-Chlorids und des Benzylallylanilins wurden einer gleichen Behandlung unterworfen. In allen diesen Fällen konnte stets mit Sicherheit auf die oben angegebene Weise Ameisensäure als Spaltungsprodukt nachgewiesen werden.

Ob auch geringe Mengen von Essigsäure gleichzeitig als Oxydationsprodukt noch auftreten, konnte nicht sicher ermittelt werden, da sich diese bei Gegenwart von viel Ameisensäure des Nachweises entziehen. Doch ist dies nicht wahrscheinlich und auch in Anbetracht der in relativ erheblichen Mengen vorhandenen Ameisensäure nicht mehr wesentlich.

Durch obige Versuche sind sowohl die α-Salze, als auch die β-Salze in Ergänzung der Arbeit *Wedekinds* unzweifelhaft als echte Allylverbindungen erwiesen worden.

Lebenslauf.

Arthur, Eduard Horn, Sohn des Professors Adrian Horn und seiner Ehefrau Mathilde geb. Wecherle, geboren am 7. Februar 1875 zu Würzburg, katholischer Konfession, besuchte die Realschule zu Müllheim und Karlsruhe und später die Ober-Realschule daselbst, die er nach bestandenem Abiturienten-Examen verliess.

Alsdann widmete er sich dem Studium der Chemie an der technischen Hochschule zu Karlsruhe während der Dauer von 7 Semestern. Hiervon war er ein Semester an der Grossherz.-Badischen Untersuchungsstation für Nahrungs- und Genussmittel praktisch thätig.

1897 98 genügte er seiner Militärpflicht. Nach bestandener Verbandsprüfung bezog er Sommer 1899 die Universität Würzburg, und arbeitete als Schüler des Herrn Professor Dr. A. Hantzsch bis Juli 1900 und noch die Monate Januar und Februar 1901 im chemischen Laboratorium.

Während seiner Studienzeit besuchte er die Vorlesungen bezw. die Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

In Karlsruhe: Dr. Brauns, Dr. Bunte, Dr. Dieckhoff, Dr. Engler, Dr. Friedländer, Dr. Klein, Dr. Knop, Dr. Lehmann, Dr. Lindner, Dr. Mie, Dr. Rupp, Dr. Schleiermacher, Dr. Scholl.

In Würzburg: Dr. Hantzsch, Dr. Kraus, Dr. Ley, Dr. Röntgen, Dr. Tafel, Dr. Wien.